

На правах рукописи



Акимова Мария Панфиловна

**РАЗРАБОТКА АЛМАЗОСОДЕРЖАЩИХ ВОЛЬФРАМОКОБАЛЬТОВЫХ
МАТЕРИАЛОВ ИНСТРУМЕНТАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ
ИЗДЕЛИЙ С ПОВЫШЕННЫМИ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ**

Специальность 2.6.17 - Материаловедение

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Комсомольск-на-Амуре – 2021

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Федеральный исследовательский центр «Якутский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» Институт физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова Сибирского отделения Российской академии наук

Научный руководитель: Шарин Петр Петрович, кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник ФГБУН ФИЦ ЯНЦ СО РАН «Институт физико-технических проблем Севера СО РАН», г. Якутск

Официальные оппоненты: Бажин Павел Михайлович, доктор технических наук, заместитель директора по научной работе ФГБУН «Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН», г. Черноголовка

Сафонова Мария Николаевна, кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой «Прикладная механика» ФГАОУ ВО «Северо-восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова», г. Якутск

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (ФГБОУ ВО НИТУ «МИСиС»), г. Москва

Защита состоится 9 февраля 2022 г. в 10:00 ч на заседании диссертационного совета 24.2.316.01 в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Комсомольский-на-Амуре государственный университет» (ФГБОУ ВО «КнаГУ») по адресу: 681013, г. Комсомольск-на-Амуре, пр. Ленина, 27, ауд.201/3.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Комсомольский-на-Амуре государственный университет» и на официальном сайте организации https://sovet.knastu.ru/diss_defense/show/167.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, подписанные и заверенные гербовой печатью организации, просим направлять по указанному адресу на имя ученого секретаря диссертационного совета, а также на электронную почту: diss.material@yandex.ru

Автореферат разослан «__» _____ 20__ г.

Ученый секретарь
диссертационного совета, к.т.н.:



Проценко Александр
Евгеньевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертации. Существующие материалы матриц алмазных инструментов уже не соответствуют по уровню качества и служебных характеристик требованиям современной промышленности (строительной, металлообрабатывающей, горнодобывающей, камнеобрабатывающей и т.д.). Предельные силовые и скоростные режимы эксплуатации существенно снижают ресурс работы алмазных инструментов и требуют повышения их стойкости и работоспособности. Для изготовления алмазных инструментов, работающих при интенсивных температурных и динамических нагрузках, используются материалы на твердосплавной вольфрамокобальтовой WC-Co основе с пропиткой легкоплавкими металлами или сплавами, чаще всего, медью. Метод пропитки используется для снижения температуры получения алмазосодержащих твердосплавных материалов и защиты алмазов от длительного воздействия высоких температур. Матрицы из твердосплавных материалов обладают высоким уровнем физико-механических и эксплуатационных свойств, также получение алмазных инструментов на их основе не требует сложного, дорогостоящего оборудования. При обработке многих материалов скорость изнашивания твердосплавных матриц хорошо сбалансирована со скоростью изнашивания зерен алмаза. Поскольку алмаз является инертным по отношению к большинству металлов, закрепление алмазов в вольфрамокобальтовых матрицах с пропиткой медью осуществляется в основном за счет механической адгезии, которая не обеспечивает высокий уровень алмазоудержания. При обработке таким инструментом низкий уровень алмазоудержания матрицы приводит к преждевременному выпадению не отработавших свой ресурс алмазных зерен из нее, что увеличивает расход алмазного сырья и снижает эффективность работы инструмента.

Одним из наиболее эффективных способов повышения химической составляющей сил сцепления между матрицей и алмазом является нанесение на поверхность алмазов покрытий из карбидообразующих металлов переходной группы (Cr, W, Ti и др.), адгезионно активных и к алмазу, и к матрице. Кроме того, металлокарбидное покрытие заполняет поверхностные микротрещины на зернах алмаза, что улучшает их прочностные свойства. Тем не менее, при изготовлении алмазных инструментов на основе твердосплавных вольфрамокобальтовых матриц использование металлизированных алмазных зерен не нашло широкого промышленного применения. При нагреве в процессе спекания вольфрамокобальтовой матрицы происходит возобновление контактного взаимодействия алмаза с нанесенным металлизированным покрытием, что обуславливает распад покрытия и интенсивную графитизацию алмаза. Следует ожидать, что формирование адгезионно-активного металлизированного покрытия на поверхности алмазов в процессе получения

алмазно-твердосплавных материалов является перспективным направлением для решения актуальной проблемы повышения эксплуатационных свойств инструментов на их основе. Необходимы фундаментальные исследования в области выбора адгезионно-активных к алмазу карбидообразующих металлов, структурно-фазового состояния образующихся сложных границ металлизированный алмаз–матрица, а также развитие новых подходов к синтезу высокостойких алмазно-твердосплавных инструментальных материалов.

Степень разработанности темы исследования. Исследования в области создания технологий изготовления алмазного инструмента традиционно проводятся в России, Швеции, США, Германии, Канаде; в последние десятилетия алмазный инструмент активно разрабатывается в Китае, а также Белоруссии, Украине. Заметный вклад в исследования и разработку алмазных инструментов в отечественном и постсоветском пространстве внесли В.Н. Бакуль, И.А. Лавриенко, Ю.В. Найдич, Т.М. Дуда, В.Н. Галицкий, Г.А. Воронин, А.Е. Шило, В.В. Авакян, А.В. Ножкина, А.П. Семенов, В.В. Поздняков, З.Ж. Беров, В.И. Власов и др. Тем не менее, несмотря на весьма значительное количество публикаций, остаются недостаточно изученными и описанными механизмы и кинетика процессов синтеза высокостойких алмазосодержащих материалов, аспекты формирования их структуры и межфазного взаимодействия. Исследования в области металлизации алмаза в основном направлены на разработку способов формирования покрытий и идентификацию продуктов реакции. В вопросе влияния металлизации алмаза на свойства алмазного инструмента в публикациях преобладают патентные разработки. Недостаточна информация по структуре, физико-механическим характеристикам и роли металлизированных покрытий в формировании свойств инструмента, полученного в процессе спекания с пропиткой медью.

Объект исследования: алмазосодержащий вольфрамкобальтовый материал, полученный по разработанной технологии.

Предмет исследования: зависимость физико-механических и эксплуатационных свойств созданного материала, полученного по разработанной и традиционной технологиям, от структурно-фазовых особенностей межфазной границы алмаз-матрица.

Цель диссертационной работы: повышение эксплуатационных характеристик инструмента за счет разработки алмазосодержащего материала и технологии изготовления изделия на его основе.

Для достижения цели поставлены следующие задачи:

– исследовать взаимосвязь прочности контакта алмаз-металл со структурой и фазовым составом продуктов, образующихся при

высокотемпературном контактном взаимодействии алмаза с переходными металлами (Cr, Ti, Fe и Co) в вакууме при температурно-временном режиме, соответствующем спеканию вольфрамокобальтовой матрицы с пропиткой медью;

– исследовать морфологию, структуру и фазовый состав покрытий, образующихся при термодиффузионной металлизации алмаза в вакууме с Cr, Ti, Fe, Co и Ni при температурно-временном режиме, соответствующем спеканию вольфрамокобальтовой матрицы с пропиткой медью;

– определить наиболее эффективный металл для формирования металлокарбидного слоя на поверхности алмаза, обеспечивающего повышение уровня алмазоудержания вольфрамокобальтовой матрицы;

– разработать технологические приемы, обеспечивающие формирование и сохранение металлокарбидного слоя-покрытия на поверхности алмазных частиц в процессе спекания алмазосодержащей вольфрамокобальтовой матрицы с пропиткой медью;

– исследовать взаимосвязь структуры и фазового состава матрицы, включая межфазную границу алмаз-матрица, полученной по гибридной технологии, с ее физико-механическими и эксплуатационными свойствами.

Научная новизна:

1. Выявлены закономерности формирования морфологии, структуры промежуточных слоев при высокотемпературном контактном взаимодействии и термодиффузионной металлизации алмаза с переходными металлами разной природы (Cr, Ti, Fe и Co) при температурно-временном режиме, соответствующем спеканию алмазосодержащей вольфрамокобальтовой матрицы с пропиткой медью.

2. Разработана методика для гибридной технологии получения алмазосодержащего материала, обеспечивающей высокий уровень алмазоудержания вольфрамокобальтовой матрицы за счет формирования и сохранения металлизированного хромом покрытия на поверхности алмазных зерен в процессе спекания матрицы с пропиткой медью.

3. Установлена взаимосвязь морфологии, структурно-фазового состояния вольфрамокобальтовой матрицы с металлизированным хромом покрытием на алмазных зернах, полученной по гибридной технологии, с её физико-механическими и эксплуатационными свойствами.

4. Экспериментально подтверждена эффективность гибридной технологии получения алмазосодержащих вольфрамокобальтовых матриц инструментального назначения.

Теоретическая значимость работы:

Результаты проведенных исследований вносят вклад в понимание физико-химических процессов, происходящих при формировании металлокарбидных

покрытий на поверхности алмаза, и их роли в повышении адгезионной прочности между вольфрамокобальтовой матрицей и алмазными зернами, что необходимо для создания алмазно-твердосплавных материалов с высокой работоспособностью. Полученные данные расширяют научные представления в области разработки технологических принципов улучшения свойств алмазосодержащих материалов путем регулирования адгезионного взаимодействия на межфазных границах и их направленного конструирования.

Практическая значимость работы:

Разработана гибридная технология получения алмазосодержащей вольфрамокобальтовой матрицы с повышенным уровнем алмазоудержания (патент РФ №2633861). Гибридная технология заключается в совмещении в одном цикле работы вакуумной печи процессов термодиффузионной металлизации алмазных зерен карбидообразующим металлом и спекания алмазосодержащей вольфрамокобальтовой матрицы с пропиткой медью. Удельная производительность инструмента с матрицей, полученной по гибридной технологии с металлизированными алмазами, повысилась на ~44,7% (по сравнению с инструментами, изготовленными по традиционной технологии без металлизации алмазов). Повышение удельной производительности инструментов с матрицами, полученными по гибридной технологии, подтверждается результатами стендовых испытаний алмазных правящих карандашей на основе вольфрамокобальтовой матрицы типоразмеров 3908-0054 и 3908-0081 (ГОСТ 607-80), проведенных в производственном цехе ООО «Саха Даймонд Туулс».

Предложенные технологические приемы для обеспечения благоприятных условий для термодиффузионной металлизации алмазов в процессе спекания матрицы можно определить, как способ конструирования межфазных границ и управления свойствами алмазосодержащих материалов для изготовления высокоэффективного алмазного инструмента. Результаты диссертационной работы могут быть использованы при разработке технологических процессов производства алмазосодержащих инструментов.

Методология и методы исследования:

Теоретические исследования основаны на анализе условий, определяющих стойкость и производительность инструмента, в том числе влияния металлизации поверхности алмаза на повышение уровня удержания алмазов в металлических матрицах.

Морфология, структура, химический и фазовый состав образцов исследовались методами оптической и растровой (сканирующей) электронной микроскопии (РЭМ), микрорентгеноспектрального и рентгеноструктурного фазового анализа, спектроскопии комбинационного рассеяния.

Микротвердость образцов определялась по методу Виккерса (ГОСТ 9450-76). Определение эксплуатационных характеристик идентичных по составу матриц образцов алмазного инструмента (правящих карандашей) с металлизацией и без металлизации алмазных зерен, полученных в одинаковых условиях спекания с пропиткой медью, проводились на специальном стенде, собранном на базе точильно-шлифовального станка и на универсальном плоскошлифовальном станке марки 3E711B.

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты исследований структурно-фазового состояния и закономерностей формирования металлизированных слоев при контактном взаимодействии алмаза с переходными металлами (Cr, Ti, Fe, Co) при температурно-временном режиме работы вакуумной печи, соответствующем режиму спекания алмазосодержащей вольфрамокобальтовой матрицы с пропиткой медью.

2. Гибридная технология и режимы получения алмазосодержащих матриц на основе вольфрамокобальтовой порошковой смеси для одно- и многокристалльных алмазных инструментов, совмещающая в одном цикле работы вакуумной печи «нагрев-охлаждение» процесс металлизации алмаза карбидообразующим металлом – хромом и спекания матрицы с пропиткой медью.

3. Результаты исследований взаимосвязи структурно-фазового состояния матрицы, включая межфазную границу алмаз-матрица, с физико-механическими и эксплуатационными свойствами алмазосодержащей вольфрамокобальтовой матрицы, полученной по гибридной технологии спекания.

4. Результаты сравнительных испытаний на удельную производительность образцов алмазных инструментов с матрицами на основе вольфрамокобальтовой порошковой смеси, полученными по разработанной гибридной и традиционной технологии спекания с пропиткой медью.

Степень достоверности и апробация результатов: Достоверность результатов и выводов подтверждается применением стандартных методик экспериментальных исследований, современного сертифицированного оборудования, согласованностью результатов испытаний с данными других исследований.

Основные положения и результаты работы докладывались на следующих научных семинарах, симпозиумах и конференциях: XII Международная конференция «Механика, ресурс и диагностика материалов и конструкций» (Екатеринбург, 2018); III Дальневосточная школа-семинар «Фундаментальная механика в качестве основы совершенствования промышленных технологий, технических устройств и конструкций» (Комсомольск-на-Амуре, 2018);

Международная научно-техническая конференция «Актуальные проблемы порошковой металлургии» (Пермь, 2018); Международная конференция «Целостность и ресурс в экстремальных условиях» (Якутск, 2019); VII и IX Евразийский симпозиум по проблемам прочности материалов и машин для регионов холодного климата (Якутск, 2018 и 2020); Международная научная конференция Far East Con (Владивосток, 2018–2020).

Личный вклад автора состоит в анализе литературных данных, подготовке и проведении экспериментальных работ, обработке, анализе и обобщении полученных результатов, формулировке выводов и подготовке публикаций к печати. Постановка задач, разработка методик проведения, анализ и планирование экспериментов, обсуждение основных результатов и положений работы проведены совместно с научным руководителем.

Публикация результатов исследований. По теме диссертации опубликовано 24 научные работы, в том числе 10 статей в изданиях, входящих в базы данных Web of Science и Scopus, 7 статей в журналах, рекомендованных ВАК, и получен 1 патент РФ на изобретение.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы из 148 наименований. Работа изложена на 111 страницах, содержит 39 рисунков, 11 таблиц и 1 приложение.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследования, степень ее разработанности, сформулированы цель и задачи исследования, перечислены основные положения, выносимые на защиту, представлены научная новизна результатов и практическая значимость работы.

В первой главе проведен аналитический обзор отечественных и зарубежных литературных источников, патентных баз данных, относящихся к исследованию и разработке алмазных инструментов на металлической матрице. Проведен анализ условий, определяющих стойкость и производительность инструмента, в том числе вопросов повышения уровня удержания алмазов в металлических матрицах. Рассмотрены работы, связанные с современным состоянием разработок по повышению уровня алмазоудержания в твердосплавных матрицах, исследованием границ раздела алмаз-матрица, реакционной способности углерода по отношению к металлам. Обзор существующих методов получения алмазосодержащих твердосплавных материалов показал необходимость разработки новых подходов к увеличению алмазоудержания твердосплавной матрицы и поиска наиболее адгезионно-активного металла, обеспечивающего эффективность использования метода термодиффузионной металлизации алмаза. Соответствующее научное обоснование требует изучения закономерностей формирования структурно-

фазового состояния и свойств формирующихся межфазных границ алмаз-металл. Исходя из этого, были определены цель и задачи исследования.

Во второй главе приведены типы, составы и другие параметры объектов исследования. Дано описание методов исследования, приборов и другого оборудования, использованного в экспериментальной части работы.

В качестве объектов исследования были подготовлены различные образцы в виде контактных пар алмаз-металлическая таблетка, формирующиеся при высокотемпературном твердофазном взаимодействии монокристаллов природного алмаза и адгезионно-активных к нему переходных металлов (хром, кобальт, железо и титан), порошковых смесей алмаз-металл для изучения термодиффузионной металлизации алмаза переходными металлами (хром, титан, железо, никель и кобальт), включая образцы алмазных инструментов на примере правящих карандашей, соответствующих типоразмеру 3908-0054 ГОСТ 607-80 «Карандаши алмазные для правки шлифовальных кругов» с вольфрамокобальтовыми матрицами, полученными по традиционной и разработанной гибридной технологии спекания с металлизацией алмазных зерен. Спекание всех образцов проходило при одинаковых условиях в вакууме в соответствии с температурно-временным режимом спекания алмазосодержащих вольфрамокобальтовых матриц с пропиткой медью. Более подробно процессы и режимы изготовления образцов рассмотрены в соответствующих разделах диссертации.

Металлографические исследования проводились методами оптической и растровой (сканирующей) электронной микроскопии (РЭМ) на приборах Neophot-32 (Carl Zeiss, Германия), TM3030 (Hitachi, Япония), JSM-6480LV (JEOL, Япония). Микрорентгеноспектральный анализ проводился с использованием встроенного в электронный микроскоп энергодисперсионного и стационарного оптико-эмиссионного Foundry-Master UVR (WAS AG, Германия) спектрометров. Анализ изображений структуры и определение количественного выражения ее составляющих выполнялись с помощью программы JMicroVision. Фазовый состав образцов определялся методом рентгеноструктурного фазового анализа (РФА) на дифрактометрах D8 Discover (Bruker, Германия) и ARL X'TRA (Thermo Fisher Scientific, США) при помощи программ EVA, Crystallographica Search-Match (CSM) с использованием базы данных International Centre for Diffraction Data's PDF (ICDD PDF) и Crystallography Open Database (COD).

Идентификация аллотропных модификаций углерода (алмаз и графитоподобные образования) выполнена методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) с помощью рамановского спектрометра Solar ТП, входящим в состав измерительного комплекса ИНТЕГРА СПЕКТРА (ЗАО NT-MDT, Россия).

Определение микротвердости образцов проводилось по методу Виккерса (ГОСТ 9450-76) при нагрузках от 0,49 до 1,96 Н на приборах ПМТ-3 (ОАО «ЛОМО», Россия) и LM-700 (Leco Corporation, США).

Сравнительные стендовые испытания по определению эксплуатационных характеристик идентичных по составу матриц образцов алмазного инструмента (правящих карандашей) с металлизацией и без металлизации алмазных зерен, полученного в одинаковых условиях спекания с пропиткой медью, проводились на специальном стенде, собранном на базе точильно-шлифовального станка и на универсальном плоскошлифовальном станке марки 3E711B.

В третьей главе приведены результаты исследования структурно-фазового состояния и контактной прочности промежуточных зон, формирующихся при высокотемпературном твердофазном взаимодействии между алмазом и переходными металлами. Для получения контактных пар алмаз-металл были использованы кристаллы природного алмаза и спрессованные в форме таблеток (диаметр 6 мм, высота 4 мм) металлические порошки – хрома (ПХА), кобальта (ПК-1у), железа (ПЖВ4м.71.28) и титана (ПТЭС-1). Кристаллы природного алмаза представляли собой круглые бриллианты с семнадцатью гранями, ограненные и отполированные в заводских условиях (сертифицированные бриллианты: кр-17, группа 4/2 и 4/3). Масса огранённых алмазов $\sim 0,01$ карат, их диаметр по рундисту $\sim 1,60 \pm 0,015$ мм. Кристаллы алмаза устанавливались на поверхности металлических таблеток ограненной площадкой вниз. Далее контактные пары алмаз-металл спекали при одинаковых условиях в вакууме под воздействием нагрузки по температурной циклограмме, соответствующей режиму спекания алмазосодержащих твердосплавных (WC-Co) матриц с пропиткой медью (рис.1). После спекания образцы алмаз-металлическая таблетка разъединяли путем среза под воздействием нагрузки при комнатной температуре с помощью специального устройства для оценки прочности соединения контактных пар алмаз-металл.

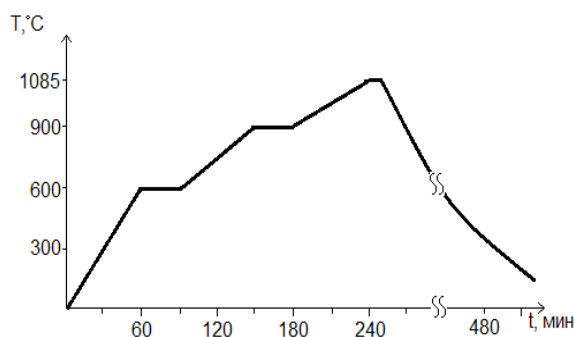


Рисунок 1 – Температурная циклограмма работы вакуумной печи при спекании образцов контактных пар алмаз-металл

На рис.2 показаны РЭМ-изображения поверхностей образцов контактных пар после разъединения. Использование ограненных алмазов с наноразмерным

уровнем шероховатости минимизирует вклад механической адгезии при оценке прочности контактных пар алмаз-металл, обеспечивает достаточно большую площадь контакта и сокращает влияние поверхностных дефектов на формирование структуры промежуточных слоев.

В образце алмаз-хром в результате спекания сформировался металлизированный слой толщиной около 250–350 нм, прочно сцепленный с поверхностью алмаза, что подтверждается разделением образца преимущественно по границе между этим слоем и таблеткой хрома, но не по межфазной границе алмаз-металлизированный слой (рис.2 а, б). Результаты рентгенофазового анализа поверхностей алмаза и металлических таблеток (табл.1) показали, что металлизированная поверхность алмаза в образце алмаз-хром содержит фазы хрома Cr, карбида хрома Cr_3C_2 , алмаза, графита и следы оксида хрома Cr_2O_3 . Небольшие темные участки на поверхности алмаза представляют собой каскадные сколы по плоскостям спайности алмаза, что свидетельствует об особо высокой прочности границы алмаз-покрытие на данных участках. Прочность соединения контактной пары алмаз-хром составила 6,76 МПа.

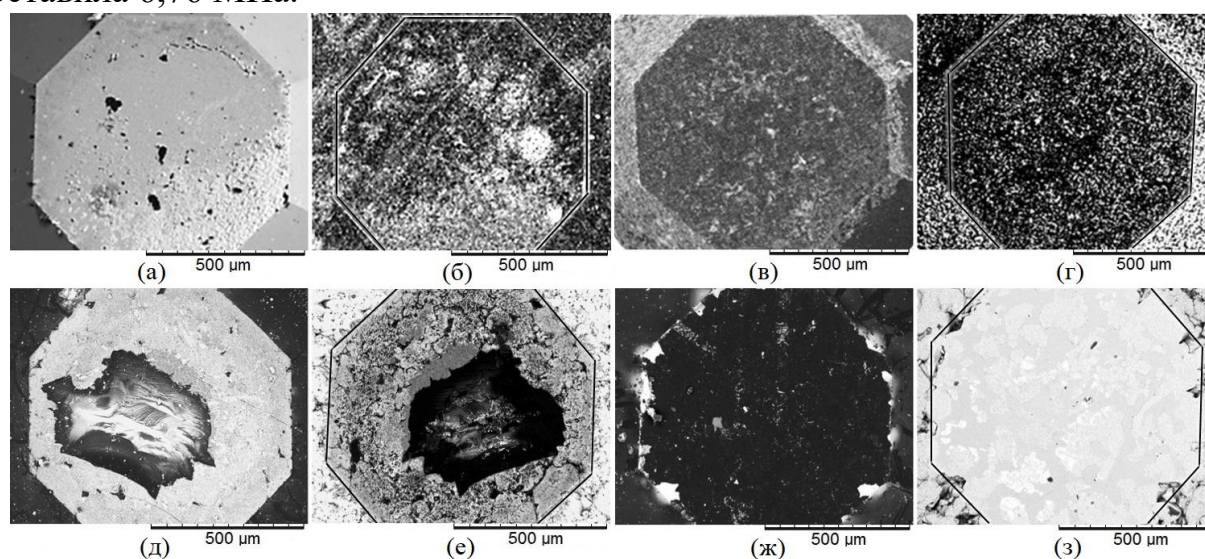


Рисунок 2 – РЭМ-изображения поверхностей, образовавшихся при разъединении контактных пар алмаз-хром (а, б), алмаз-кобальт (в, г), алмаз-железо (д, е) и алмаз-титан (ж, з)

Взаимодействие алмаза с кобальтом при заданных в эксперименте условиях приводит к формированию почти сплошного слоя графита на переходной зоне алмаз-металл, прерывающегося отдельными небольшими металлсодержащими участками (рис.2 в, г). По результатам рентгенофазового анализа поверхность алмаза, находившаяся в процессе спекания в контакте с кобальтом, содержит графит и следы карбида кобальта Co_3C (табл.1). Формирование при спекании весьма практически сплошного графитового слоя снижает прочность соединения алмаза с кобальтом, которая составила 0,68 МПа.

Поверхность алмаза, находившаяся при нагреве с железом, подверглась металлизации с образованием промежуточного слоя (рис.2 д), толщиной около 1000 нм.

Таблица 1 – Фазовый состав поверхностей образцов алмаза и металлических таблеток после разъединения

Фазы	Поверхности раздела							
	Алмаз	Cr	Алмаз	Со	Алмаз	Fe	Алмаз	Ti
C (алмаз)	+	–	+	–	+	+	+	–
C (графит)	+	+	+	–	+	+	–	–
Me	+	+	–	+	+	+	Следы	+
Me _x C _y	+	–	Следы	–	+	+	Следы	Следы
Me _x O _y	Следы	–	–	Следы	–	Следы	–	–

Рентгенофазовый анализ (табл.1) поверхности металлизированного алмаза показал присутствие фаз железа, карбида железа (Fe₃C), алмаза, графита и следы оксида железа (Fe₂O₃). Разъединение контактной пары происходит по границе металлокарбидный слой-таблетка железа и по кристаллу алмаза, сколы которого переносятся на поверхность таблетки железа (рис.2 е). Наличие участков разрушения алмаза путём транскристаллитных сколов указывает на прочное сцепление металлокарбидного слоя с алмазом в результате адгезионного взаимодействия алмаза с таблеткой железа. Прочность соединения контактной пары алмаз-железо составила 24,12 МПа.

В контактной паре алмаз-титан (рис.2 ж, з) сформированный металлизированный слой, слабо сцепленный с поверхностью алмаза, при разъединении перешел на поверхность таблетки титана. На поверхности алмаза небольшие участки металлизированного слоя наблюдаются только по краям шестиугольной площадки. На алмазе по всей площади, соприкасавшейся при спекании с таблеткой титана, имеются участки со следами разрушения и травления вследствие каталитической графитизации, но большая ее часть сохранила исходно ровную и гладкую поверхность. На дифрактограммах металлизированного слоя зафиксированы фазы титана и следы карбида титана TiC (табл.1). При заданном в эксперименте температурно-временном режиме максимальная температура нагрева недостаточна для разрушения термостойкой оксидной пленки на поверхности исходного порошка титана. Ее наличие препятствует формированию металлизированного слоя-покрытия на поверхности кристалла алмаза.

Наблюдаемое изменение морфологии исходно гладкой поверхности кристалла алмаза при его высокотемпературном взаимодействии с адгезионно-активными к углероду металлами происходит в результате каталитической графитизации и частичного растворения атомов углерода в металле (рис.3).

Отполированная в заводских условиях до субмикронного уровня поверхность исходного кристалла алмаза (а) после спекания в контакте с металлами приобретает развитую шероховатость (б), которая способствует повышению механической адгезии при закреплении алмазных зерен в металлических матрицах.

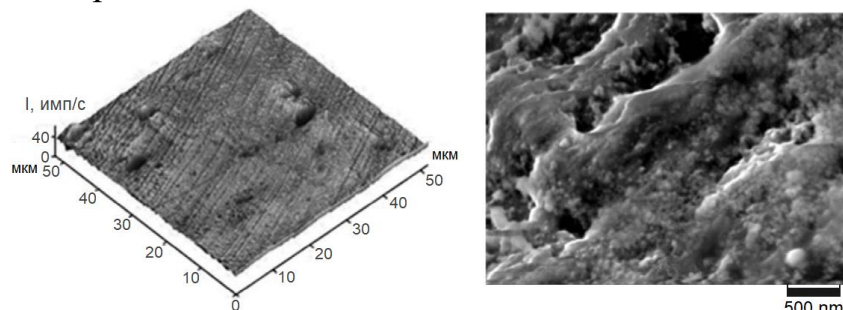


Рисунок 3 – Участок поверхности алмаза до (а) и после (б) высокотемпературного взаимодействия с переходными металлами

Таким образом, при заданных в проведенных экспериментах условиях высокая контактная прочность достигнута в образцах алмаз-хром и алмаз-железо в результате формирования промежуточных слоев в межфазной зоне алмаз-металл, состоящих из фаз металлов и их карбидов. В контактной паре алмаз-кобальт выявлен ослабивший прочность соединения промежуточный слой почти сплошного графита; наименьший уровень контактной прочности пары алмаз-титан обусловлен присутствием оксидных плёнок на зернах исходного порошка титана.

В четвертой главе приведены результаты исследования особенностей морфологии, структуры и фазового состава межфазной зоны алмаз-металл, образующейся при термодиффузионной металлизации алмазов переходными металлами.

Для термодиффузионной металлизации порошок природного алмаза (А5, 400/315) в соотношении 1:1 смешивался с однокомпонентными порошками переходных металлов – Cr (ПХ99), Ti (ПТЭС-1), Fe (ПЖВ4м.71.28), Ni (ПНЭ-1), Co (ПК-1у). Спекание приготовленных порошковых смесей алмаз-металл проводилось при одинаковых условиях в вакууме согласно температурной циклограмме, соответствующей режиму спекания алмазосодержащей вольфрамокобальтовой матрицы с пропиткой медью (рис.1). После термодиффузионной металлизации алмазные зерна извлекались из спеченного металлического порошка с использованием вибросита и путем механического соскабливания для дальнейшего исследования структуры, морфологии и состава их поверхности.

При контактном взаимодействии алмаза с зёрнами порошка хрома, титана и железа на его поверхности сформированы практически сплошные металлизированные покрытия (рис.4 а, б, в). Образование сплошных

металлизированных покрытий свидетельствует о том, что при заданных в эксперименте условиях происходит разрушение оксидных плёнок на поверхности исходных металлических порошков. При этом запускается термодиффузионная металлизация поверхности алмазных зерен через механизмы сублимации и осаждения. Металлизированные хромом и титаном покрытия имеют однородную и относительно ровную структуру поверхности. Покрытия на поверхности данных образцов алмаза содержат фазы карбидов и незначительного количества графита в виде отдельных изолированных участков. Морфология металлизированных покрытий повторяет форму огранки и неровности поверхности граней соответствующих алмазов.

Образец кристалла алмаза, подвергнутого металлизации железом, со всех сторон окружён спекшимися зёрнами исходного порошка железа (рис.4 в). Зёрна исходного металлического порошка железа так прочно спеклись с металлизированным слоем на поверхности алмаза, что не удаляются при вибрационной обработке и трудно поддаются механическому соскабливанию. Металлизированный слой имеет сложный структурно-фазовый состав, включающий смесь из фаз железа, твердого раствора углерода в железе и графита.

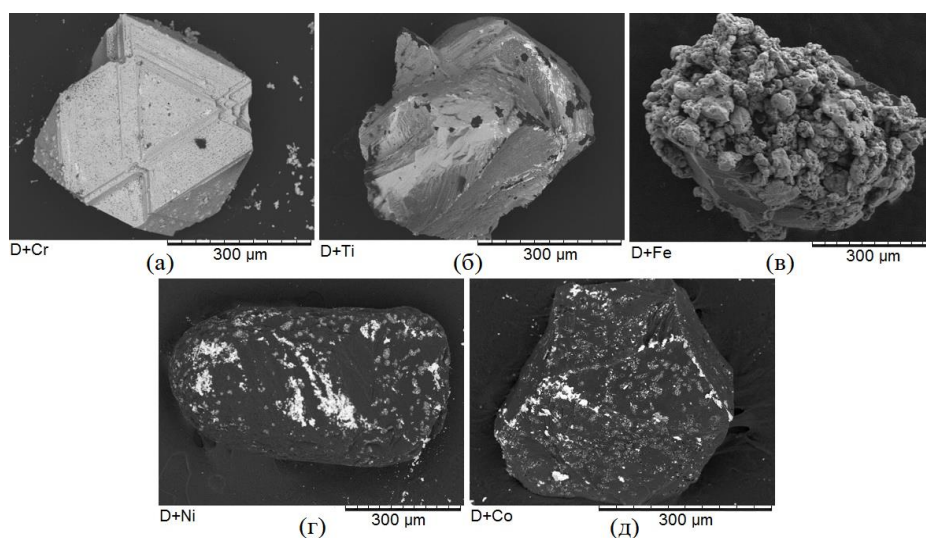


Рисунок 4 – РЭМ-изображения алмазных зерен после термодиффузионной металлизации хромом (а), титаном (б), железом (в), никелем (г) и кобальтом (д)

На поверхности алмазных зёрен, подвергнутых контактному нагреву с порошками никеля и кобальта (рис.4 г, д), металлизированные участки носят островковый характер. Небольшие участки с налипшими слоями металла расположены в основном на ребрах и дефектных участках кристаллах алмаза, имеющих повышенную поверхностную энергию, усиливающую деструкцию оксидных плёнок и реакционное взаимодействие осаждаемого покрытия и алмаза. Толщина металлизированных покрытий неравномерна и находится в интервале 0,5–3,5 мкм.

В межфазной зоне алмаз-покрытие, образовавшейся в процессе термодиффузионной металлизации хромом (рис.5 а) отсутствуют микрополости и пустоты, покрытие плотно прилегает к поверхности алмаза. По сравнению с зернами алмаза, металлизированными хромом и титаном, межфазная граница перехода алмаза к металлизированному железом промежуточному слою сильно размывта.

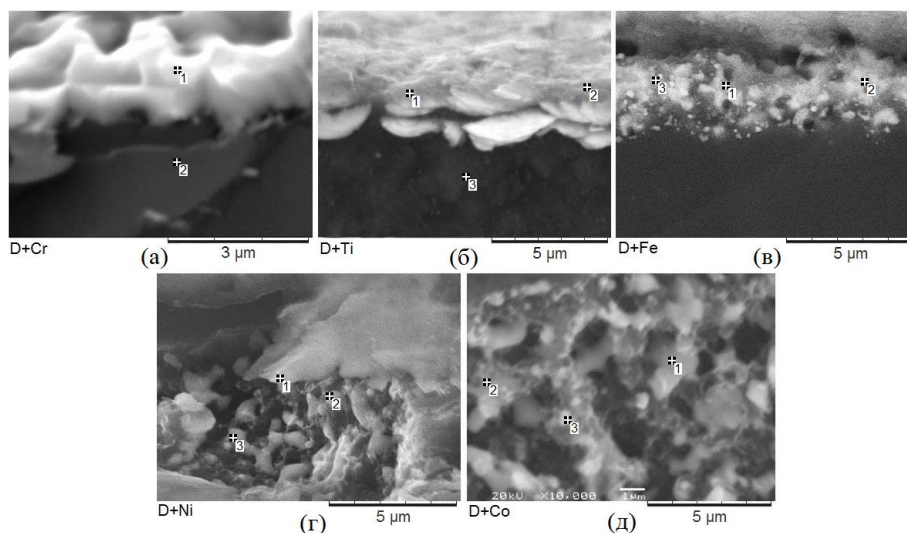


Рисунок 5 – РЭМ-изображения межфазных зон алмаз-покрытие, полученных при термодиффузионной металлизации хромом (а), титаном (б), железом (в), и поверхностей зерен алмаза, контактировавших с никелем (г) и кобальтом (д)

На поверхностях кристаллов алмаза, контактировавших при нагреве с порошками никеля и кобальта, помимо небольших участков налипшего металла, имеются участки следов травления и эрозии, образованные в результате разрушения алмаза вследствие его каталитической графитизации. Используемый температурно-временной режим спекания с максимальной температурой нагрева, равной температуре плавления меди, не соответствует параметрам, обеспечивающим интенсивное адгезионное взаимодействие алмаза с никелем и кобальтом. Таким образом, никель и кобальт не могут быть использованы в качестве адгезионных добавок для повышения алмазоудержания вольфрамокобальтовых матриц, получаемых спеканием с пропиткой медью.

В таблице 2 приведены результаты рентгенофазового анализа образцов кристаллов алмаза, металлизированных хромом, титаном, железом, никелем и кобальтом. На поверхности алмазов, металлизированных хромом, обнаружены фазы хрома и карбида хрома. Металлизированная титаном поверхность алмаза состоит из карбида титана. При металлизации алмаза железом, никелем и кобальтом карбидные фазы не обнаружены. На поверхности алмазов, металлизированных железом, обнаружены следы оксида железа.

Таблица 2 – Фазовый состав поверхностей образцов алмаза подвергнутых термодиффузионной металлизации

Фазы	Покрытие				
	Cr	Ti	Fe	Ni	Co
C (алмаз)	+	+	+	+	+
Me	+	–	+	+	+
Me _x C _y	+	+	–	–	–
Me _x O _y	–	–	Следы	–	–

При исследовании методом спектроскопии комбинационного рассеяния графит обнаружен на поверхности всех образцов металлизированного алмаза. Статистическая обработка спектров КР графита позволила заключить, что образований графита на поверхности алмазов, металлизированных хромом и титаном значительно меньше, чем при металлизации железом, никелем и кобальтом. Интенсивность пиков графита на поверхности алмаза, металлизированного хромом и титаном слабая, графит формируется в виде отдельных изолированных друг от друга участков. Плотность расположения пиков графита на поверхности промежуточного слоя, образованного при металлизации алмаза железом, никелем и кобальтом имеет практически сплошной характер, а их интенсивность существенно выше.

Таким образом, по результатам проведенных экспериментов, выполненных при температурно-временном режиме, соответствующем спеканию твердосплавной матрицы с пропиткой медью, выявлено, что наиболее предпочтительное адгезионное взаимодействие, сопровождающееся образованием карбидов и минимальным количеством неалмазного углерода (графита), происходит при металлизации алмаза хромом.

В пятой главе приведены методика гибридной технологии получения алмазосодержащих материалов, совмещающей в одном цикле процессы термодиффузионной металлизации алмаза карбидообразующим металлом и спекание вольфрамокобальтовой матрицы с пропиткой медью, и результаты исследований влияния структуры и фазового состава матрицы, включая межфазную зону алмаз-матрица, на эксплуатационные показатели инструмента.

Были изготовлены контрольная и опытная партии образцов инструментов с вольфрамокобальтовыми матрицами, полученными по двум технологиям, на примере алмазных карандашей для правки шлифовальных кругов (ГОСТ 607-80, типоразмер 3908-0054). Контрольная партия образцов была получена по традиционной технологии спекания алмазосодержащей вольфрамокобальтовой матрицы с пропиткой медью, обычно применяемой в серийном производстве. Опытная партия – по гибридной технологии, совмещающей процессы термодиффузионной металлизации алмазов карбидообразующим металлом и спекания вольфрамокобальтовой матрицы с пропиткой медью. Схема

изготовления опытной партии образцов правящих карандашей представлена на рис.5.

Обе партии оснащались близкими по форме и качеству кристаллами природного алмаза со средней массой $\sim 0,21$ карат. В опытных образцах каждое алмазное зерно плотно заворачивается в тонкую медную фольгу (толщина 25 мкм, металлическая основа 99,8%, Alfa Aesar) вместе с порошком хрома (ПХ99) в количестве, равном массе соответствующего алмаза, и укладывается шихту (WC-6% Co). Полученная алмазосодержащая шихта подвергается формированию в брикет при нагрузке 20 кН и помещается в корпус инструмента. Пропитка расплавом меди под действием капиллярного эффекта производится в направлении снизу-вверх за счет сил поверхностного натяжения. Спекание обеих партий образцов проводилось в вакууме при одинаковых условиях (рис.1). Сравнительные испытания по определению удельной производительности проводились на специальном стенде, собранном на базе точильно-шлифовального станка с полуавтоматической подачей карандаша на врезание и на промышленном универсальном плоскошлифовальном станке марки ЗЕ711В.

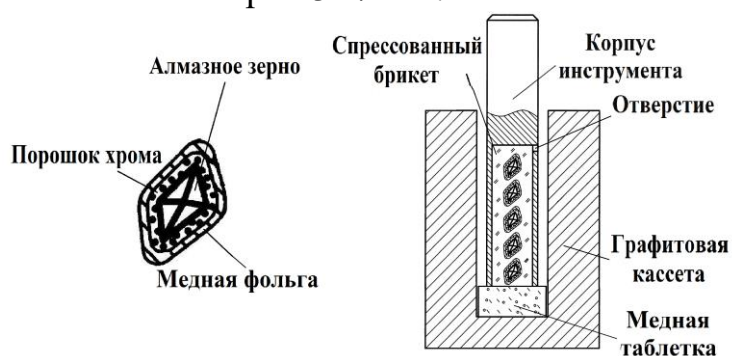


Рисунок 5 – Схема спекания правящих карандашей по гибридной технологии с самодозируемой пропиткой медью

Микроструктура вольфрамокобальтовых матриц образцов алмазных инструментов, полученных по двум технологиям – традиционной (а) и гибридной (б), за исключением областей вблизи межфазной зоны алмаз-матрица, не отличаются (рис.6). Средние значения микротвердости матриц образцов опытного и контрольного инструментов составили, соответственно, $\sim 3\ 608$ и $\sim 3\ 430$ МПа. Таким образом, компактная локализация частиц хрома на поверхности алмазных зёрен и экранирующий эффект медной фольги при спекании не оказывают деструктивного воздействия на твердсплавную матрицу опытного карандаша, её структура и механические свойства остаются такими же, как и матрица системы WC-Co-Cu, полученной в отсутствии хрома.

На межфазной зоне алмаз-матрица контрольного образца, полученного по традиционной технологии спекания, медный инфильтрат плотно сцепляется с неровной и шероховатой поверхностью алмаза, формирующейся в результате

его каталитической графитизации и частичного растворения в кобальте, и обеспечивает механическое зацепление зерен алмаза с матрицей инструмента. На межфазной зоне алмаз-матрица опытного образца инструмента металлизированное покрытие, сформировавшееся в процессе спекания матрицы в результате термодиффузионной металлизации поверхности алмаза хромом, плотно прилегает к поверхности алмаза.

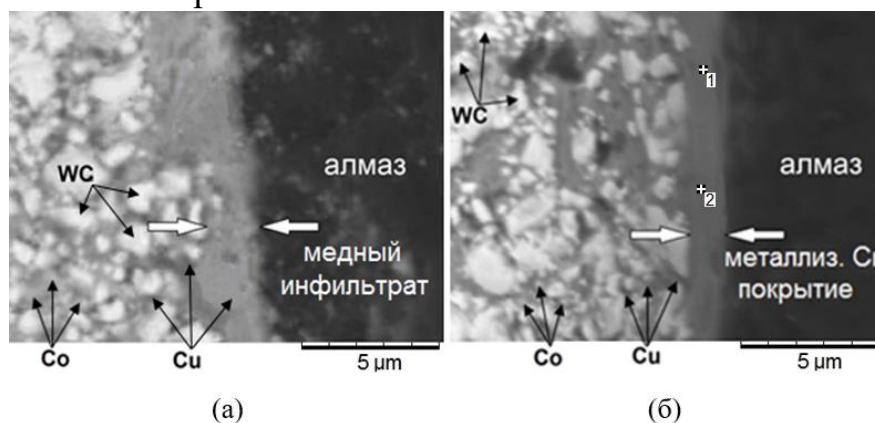


Рисунок 6 – РЭМ-изображения микроструктуры матрицы вблизи межфазной зоны алмаз-матрица, полученных по традиционной (а) и гибридной (б) технологиям спекания

По результатам микрорентгеноспектрального анализа (табл.3) можно заключить, что металлизированное покрытие по массовому содержанию хрома состоит из карбида хрома Cr_3C_2 . При картировании спектров КР на участках межфазной зоны алмаз-матрица графит или графитсодержащие образования не были обнаружены.

Таблица 3 – Элементный состав металлизированного покрытия алмаза, масс.%

Область замера	Элементный состав, масс.%				
	Cr	C	Co	Cu	W
1	81,89	13,74	3,09	1,28	0,00
2	83,16	9,83	4,17	2,78	0,06

Как известно, удельная производительность алмазных карандашей является наиболее важным эксплуатационным показателем, определяющим работоспособность и стойкость инструмента. По результатам стендовых испытаний инструментов с вольфрамокобальтовыми матрицами на примере алмазных карандашей, проведенными в производственном цехе ООО «Саха Даймонд Туулс», удельная производительность контрольного карандаша при правке круга из зелёного карбида кремния составила $35,6 \text{ см}^3/\text{мг}$. Аналогичный показатель опытного карандаша выше на 44,7% и составляет $51,5 \text{ см}^3/\text{мг}$. Повышение удельной производительности образцов опытных карандашей по сравнению с контрольными обеспечивается за счет высокого уровня алмазоудержания, обусловленного металлизацией алмаза хромом в процессе спекания с пропиткой медью твердосплавной матрицы.

Подтверждением этому являются РЭМ-изображения (рис.7), на которых зафиксированы изменения поверхности алмазосодержащих матриц опытного (а–в) и контрольного (г–е) образцов карандашей, зафиксированные на разных уровнях износа в процессе испытаний на удельную производительность. Видно, что матрица опытного образца карандаша при износе на уровне половины (а) и не менее 2/3 от исходной высоты алмазного зерна (б) прочно его удерживает и продолжает удерживать почти до полного износа матрицы (в). Тогда как матрица контрольного карандаша при износе на уровне, едва превышающем половину от исходной высоты алмазного зерна (г), не обеспечивает удержание алмазного зерна, и оно выпадает из матрицы, оставляя за собой глубокую лунку (д, е).

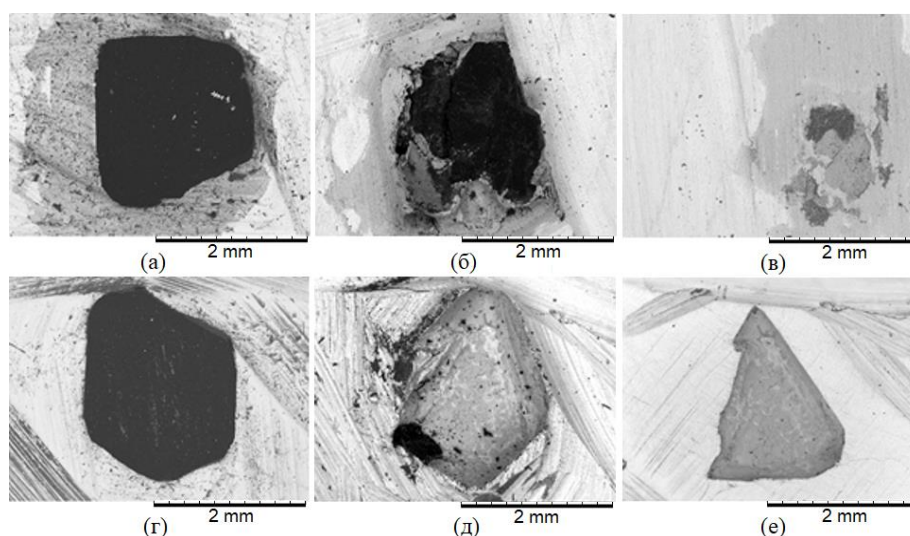


Рисунок 7 –Изображение рабочей поверхностей матриц опытного (а–в) и контрольного (г–е) образцов карандашей на разных уровнях износа в процессе испытаний

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработана и апробирована гибридная технология получения алмазосодержащих вольфрамкобальтовых материалов с повышенным уровнем алмазоудержания матрицы, в которой в одном цикле работы вакуумной печи совмещены термодиффузионная металлизация алмазных зерен карбидообразующим металлом и спекание матрицы с пропиткой медью. Показано, что на межфазной границе алмаз-матрица формируется промежуточный слой толщиной 0,8–1,3 мкм, плотно прилегающий к поверхности алмаза и содержащий фазы металла и его карбидов.

2. Установлено влияние структуры, фазового состава алмазосодержащей вольфрамкобальтовой матрицы, включая межфазную границу алмаз-матрица, полученной по гибридной технологии спекания с металлизацией алмазной компоненты, на ее физико-механические и эксплуатационные свойства. Показано, что компактное расположение частиц порошка хрома вокруг зёрен

алмаза и экранирующий эффект медной фольги в процессе спекания обеспечивают благоприятные условия для термодиффузионной металлизации алмазов и исключают негативное воздействие на микроструктуру и механические свойства вольфрамокобальтовой матрицы – микроструктура и микротвердость матриц, полученных по гибридной (3608 ± 330 МПа) и традиционной (3430 ± 339 МПа) технологиям, за исключением областей, прилегающих к межфазной границе алмаз-матрица, не отличаются.

3. Выявлены закономерности формирования морфологии, структуры промежуточных слоев при высокотемпературном контактном взаимодействии алмаза с переходными металлами разной природы (Cr, Ti, Fe, Co, Ni) при температурно-временном режиме, соответствующем спеканию алмазосодержащей вольфрамокобальтовой матрицы с пропиткой медью. Оценена прочность и установлены следующие особенности структурно-фазового состояния и морфологии образовавшихся соединений алмаз-металл:

- наибольшая контактная прочность при заданных условиях достигнута в образцах алмаз-хром (6,76 МПа) и алмаз-железо (24,12 МПа), что обусловлено формированием прочно сцепленного с алмазом сплошного металлизированного покрытия, содержащего преимущественно фазы металла и его карбидов, а также изолированные участки графита, не образующие сплошной слой;

- низкая контактная прочность образца алмаз-кобальт (0,68 МПа) обусловлена формированием в межфазной зоне сплошного слоя графита;

- в контакте алмаз-титан образовался слабо сцепленный с алмазом слой, содержащий фазы титана и следы карбида титана.

4. В результате анализа морфологии и структурно-фазового состава межфазных зон алмаз-металл, образовавшихся при контактном взаимодействии и термодиффузионной металлизации алмаза переходными металлами (Cr, Ti, Fe, Co, Ni) в вакууме при температурно-временном режиме, соответствующем спеканию алмазосодержащей вольфрамокобальтовой матрицы с пропиткой медью, выявлено наиболее предпочтительное взаимодействие алмаза с хромом: формируется практически сплошное металлокарбидное покрытие толщиной 0,8–1,3 мкм с минимальным содержанием графита в виде отдельных изолированных участков, не формирующих сплошной слой.

5. Результаты стендовых испытаний алмазных инструментов с вольфрамокобальтовыми матрицами, проведенные в производственном цехе ООО «Саха Даймонд Туулс», подтвердили эффективность гибридной технологии. Удельная производительность инструментов с матрицей, полученной по гибридной технологии с металлизированными алмазными зернами при правке шлифовального круга (SiC) составила $51,5 \text{ см}^3/\text{мг}$, что на ~45% превышает аналогичный показатель контрольных инструментов с

матрицей, полученной по традиционной технологии без металлизации алмазов, составляющий 35,6 см³/мг.

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки. В продолжение данной работы планируется расширение номенклатуры инструментальных изделий, изготовленных из разработанного материала, отработка и изучение особенностей их производства.

Основные научные публикации по теме диссертационного исследования:

Публикации в изданиях, индексируемых в Web of Science и Scopus

1. Akimova, M.P. Design of a multilevel structure of diamond-matrix interface boundaries and its role in increasing the durability of diamond/hard-alloy composites / S.P. Yakovleva, M.P. Akimova, P.P. Sharin // AIP Conference Proceedings. – 2018. – V.2053. – P.040103. DOI: 10.1063/1.5084541
2. Akimova, M.P. Efficiency of hybrid sintering technology for cemented carbide diamond-containing composites with impregnation, including thermodiffusion metallization of diamonds / P.P. Sharin, M.P. Akimova, S.P. Yakovleva // Materials Science Forum. – 2019. – V.945. – P.749–755. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.945.749
3. Akimova, M.P. Features of the diamond-matrix interface zone structural-phase state in diamond-containing composite materials / M.P. Akimova, P.P. Sharin, S.P. Yakovleva // Materials Science Forum. – 2019. – V.945. – P.756–762. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.945.756
4. Akimova, M.P. Structural-phase state of the diamond-matrix interface zone in cemented carbide diamond-containing composites with diffusion metallization of diamonds during sintering with impregnation / P.P. Sharin, M.P. Akimova, S.P. Yakovleva // Materials Science Forum. – 2019. – V.945. – P.763–770. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.945.763
5. Akimova, M.P. Structure of a diamond-matrix Interface and Durability of a Diamond Tool Fabricated by the Metallization of Diamond with Chromium during Sintering of the WC-Co Briquette with Copper Impregnation / P.P. Sharin, M.P. Akimova, S.P. Yakovleva, V.I. Popov // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. – 2019. – V.60. – No.4. – P.441–449. DOI: <https://doi.org/10.3103/S1067821219040138>
6. Akimova, M.P. Correlation of the diamond/matrix interphase zone structure with tool efficiency obtained by technology combining metallization of diamonds with matrix sintering / P.P. Sharin, M.P. Akimova, V.I. Popov // Inorganic Materials: Applied Research. – 2019. – V.10. – No.6. – P.1348–1356. DOI: <https://doi.org/10.1134/S2075113319060224>
7. Akimova, M.P. Structure and strength of the interfacial zone in solid-phase contact interaction of diamond with transition metals / P.P. Sharin, M.P. Akimova,

S.P. Yakovleva // *Procedia Structural Integrity*. – 2019. – V.20. – P.236–241. DOI:10.1016/j.prostr.2019.12.145

8. Akimova, M.P. Structural-phase state of the interphase boundary at thermal diffusion metallization of diamond grains by Cr and Ti / P.P. Sharin, M.P. Akimova, S.P. Yakovleva // *Materials Science Forum*. – 2020. – V.992. – P.670–675. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.992.670>

9. Akimova, M.P. Structural-phase state of the interphase boundary at thermal diffusion metallization of diamond grains by Fe, Ni and Co / P.P. Sharin, M.P. Akimova, S.P. Yakovleva // *Materials Science Forum*. – 2020. – V.992. – P.676–682. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.992.676>

10. Akimova, M.P. Transition zone in thermally activated solid-phase contact of diamond with iron and titanium / P.P. Sharin, M.P. Akimova, S.P. Yakovleva, A.M. Bol'shakov, V.I. Popov // *Russian Engineering Research*. – 2019. – V.39. – No.12. – P.1034–1042. DOI: 10.3103/S1068798X19120189

Публикации в журналах, рекомендованных ВАК

1. Акимова, М.П. Структура переходной зоны алмаз-матрица и стойкость инструмента, полученного при металлизации алмаза хромом в процессе спекания брикета WC-Co с пропиткой Cu / П.П. Шарин, М.П. Акимова, С.П. Яковлева, Попов В.И. // *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. – 2018. – №3. – С.64–75. DOI: 10.17073/1997-308X-2018-3-64-75

2. Акимова, М.П. Структура и прочность межфазной зоны при термохимическом взаимодействии алмаза с переходными металлами / П.П. Шарин, М.П. Акимова // *Известия Самарского научного центра РАН*. – 2018. – №1(20). – С.11–17. DOI: 10.24411/1990-5378-2018-00001

3. Акимова, М.П. Взаимосвязь структуры межфазной зоны алмаз-матрица с работоспособностью инструмента, полученного технологией, совмещающей металлизацию алмазов со спеканием матрицы / П.П. Шарин, М.П. Акимова, В.И. Попов // *Вопросы Материаловедения*. – 2018. – №2(94). – С.111–123. DOI: 10.22349/1994-6716-2018-94-2-111-123

4. Акимова, М.П. Влияние структуры переходной зоны алмаз-твердосплавная матрица на удельную производительность инструмента, полученного при металлизации алмазов в процессе их спекания с пропиткой медью / П.П. Шарин, М.П. Акимова // *Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение* – 2018. – №4(2) – С.57–66. DOI: 10.15593/2224-9877/2018.4.07

5. Акимова, М.П. Особенности формирования структуры межфазной зоны при термодиффузионной металлизации алмаза переходными металлами / П.П. Шарин, М.П. Акимова, С.П. Яковлева, Л.А. Никифоров, В.И. Попов //

Вопросы материаловедения. – 2019. – №3 (99). – С.75–90. DOI: 10.22349/1994-6716-2019-99-3-75-90

6. Акимова, М. П. Структура и прочность переходной зоны при твердофазном термически активируемом контактном взаимодействии алмаза с железом и титаном / П.П. Шарин, М.П. Акимова, С.П. Яковлева, А.М. Большаков, В.И. Попов // Вестник машиностроения. – 2019. – №9. – С.55–62.

7. Акимова, М.П. Применение высокоразрешающих методов исследования при конструировании интерфейса алмаз-матрица для повышения стойкости алмазного инструмента / П.П. Шарин, С.П. Яковлева, М.П. Акимова, В.И. Попов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2020.– Т.86. – №6. – С.62–71. DOI: 10.26896/1028-6861-2020-86-6-62-71

Патент

1. Пат. 2633861 С1 Российская Федерация. Способ металлизации алмаза при спекании с пропиткой медью алмазосодержащей твердосплавной матрицы / П.П. Шарин, М.П. Акимова, М.П. Лебедев, В.П. Атласов, В.И. Попов, Р.Г. Ноговицын, Д.В. Николаев – №2017103406, опубл. 18.10.2017, Бюл. №29. – 10 с.